

UNIVERSITE DE BORDEAUX
FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1924 - 1925 — N° 153

LES AGENTS DE TRANSFORMATION

DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE EN ACIDE SULFOCYANIQUE

Thèse pour le Doctorat de l'Université de Bordeaux
MENTION « PHARMACIE »

Présentée et soutenue publiquement le Mercredi 12 Novembre 1924 .

PAR

Jean ESTÈVE

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE
PHARMACIEN DES HÔPITAUX DE BORDEAUX
PRÉPARATEUR DU LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

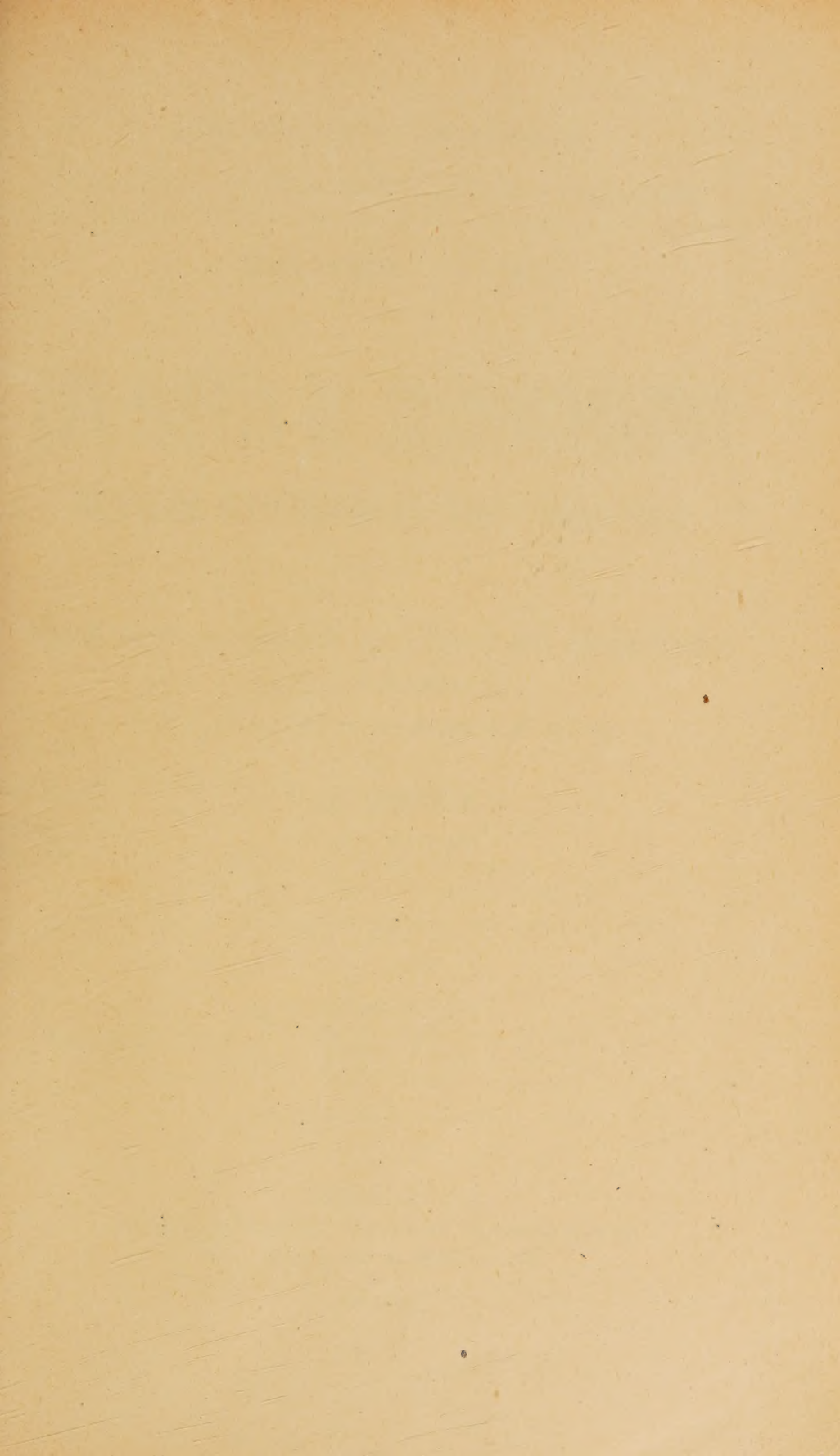
Né à LA RÉOLE (Gironde), le 30 Janvier 1892.

Examineurs de la Thèse	{	MM. CHELLE, professeur	Président.
		DUPOUY, professeur	Juges.
		BARTHE, professeur	
		LABAT, professeur	

BORDEAUX
IMPRIMERIE VICTOR CAMBETTE
91, Cours de la Marne, 91

1924





UNIVERSITE DE BORDEAUX
FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE

1924 - 1925 — N° 153

LES AGENTS DE TRANSFORMATION

DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE EN ACIDE SULFOCYANIQUE

Thèse pour le Doctorat de l'Université de Bordeaux

MENTION « PHARMACIE »

Présentée et soutenue publiquement le Mercredi 12 Novembre 1924

PAR

Jean ESTÈVE

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

PHARMACIEN DES HÔPITAUX DE BORDEAUX

PRÉPARATEUR DU LABORATOIRE DE TOXICOLOGIE

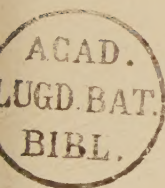
Né à LA RÉOLE (Gironde), le 30 Janvier 1892.

Examineurs de la Thèse

{	MM. CHELLE, professeur	Président.
	DUPOUY, professeur	{ Juges.
	BARTHE, professeur	
	LABAT, professeur	

BORDEAUX
IMPRIMERIE VICTOR CAMBETTE
91, Cours de la Marne, 91

1924



FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

M. SIGALAS..... Doyen.



PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. LANELONGUE, BADAL, PITRES, ARNOZAN, POUSSEY, VILLAR.

PROFESSEURS :

MM.		MM.	
Clinique médicale.....	VERGER.	Zoologie et parasitologie.....	MANDOUL.
	CASSAËT.	Médecine expérimentale.....	FERRÉ.
Clinique chirurgicale.....	CHAVANNAZ.	Clinique ophtalmologique.....	LAGRANGE.
	BÉGOUIN.	Clinique chirurgicale infantile et orthopédie...	N.
Pathologie et thérapeutique générales.....	CRUCHET.	Clinique gynécologique.....	GUYOT.
Clinique d'accouchements.....	RIVIÈRE.	Clinique médicale des maladies des enfants...	MOUSSOUS.
Anatomie pathologique et microscopie clinique..	SABRAZÈS.	Chimie biologique et médicale.....	DENIGÈS.
Anatomie.....	PICQUÉ.	Physique pharmaceutique.....	SIGALAS.
Anatomie générale et histologie..	G. DUBREUIL.	Médec. coloniale et clinique des malad. exotiques	LE DANTEC.
Physiologie.....	PACHON.	Clinique des maladies cutanées et syphilitiques.	W. DUBREUIL.
Hygiène.....	ACHÈ.	Pathologie ext. et chirurgie opérat. et expéri.	N.
Médecine légale et déontologie...	LANDE.	Clinique des maladies nerveuses et mentales..	ABADIE.
Physique biologique et clin. d'électricité médicale	BERGONIE.	Clinique d'oto-rhino-laryngologie.	MOURE.
Chimie.....	CHELLE.	Toxicologie et hygiène appliquée	BARTHE.
Botanique et matière médicale...	BEILLE.	Hydrologie thérapeutique et climatologie.....	SELLIER.
Pharmacie.....	DUPOUY.		

MM. PRINCETEAU (Anatomie). — LABAT (Pharmacie).

CARLES (Thérapeutique et Pharmacologie). — PETGES (Vénérologie).

AGRÉGÉS EN EXERCICE :

MM.		MM.	
Anatomie et embryologie.....	VILLEMIN.	Médecine générale.....	MICHELEAU
Histologie	LACOSTE.		BONNIN.
Physiologie	DELAUNAY.	Maladies mentales.....	PERRENS.
Anatomie pathologique	MURATET.		ROCHER.
Parasitologie et sciences naturelles.....	R. SIGALAS.	Chirurgie générale	DUVERGEY
	N.		PAPIN.
Physique biologique et médicale .	RÉCHOU.	Obstétrique.....	JEANNENEY.
Chimie biologique et médicale....	N.		PÉRY.
	MAURIAC.	Ophthalmologie	FAUGÈRE.
Médecine générale.....	LEURET.	Oto-rhino-laryngologie.....	TEULIÈRES.
	DUPÉRIÉ.	Pharmacie	PORTMANN.
	CREYX.		GOLSE.

COURS COMPLÉMENTAIRES ET ENSEIGNEMENTS :

	MM.		MM.
Clinique dentaire.....	CAVALIÉ.	Puériculture.....	ANDÉRODIAS.
Médecine opératoire.....	PAPIN.	Démonstrations et Préparations pharmaceutiques	LABAT.
Accouchements.....	PÉRY.	Chimie pharmaceutique.....	GOLSE.
Clin. des mal. des voies urinaires	DUVERGEY.	Chimie minérale.....	N.
Ophtalmologie.....	CABANNES.	Hygiène appliquée.....	N.
Orthopédie chez l'adulte, pour les accidentés du travail, les mutilés de guerre et les infirmes		ROCHER.	
Cours complémentaire annexe. — Prothèse et rééducation professionnelle.....		GOURDON.	

Par délibération du 5 août 1879, la Faculté a arrêté que les opinions émises dans les Thèses qui lui sont présentées doivent être considérées comme propres à leurs auteurs, et qu'elle entend ne leur donner ni approbation ni improbation.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

P.-A. ESTÈVE

PHARMACIEN

INSPECTEUR DES PHARMACIES

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MES CHERS DISPARUS

A MA MÈRE

A MES PARENTS

A MES MAITRES

A MES AMIS

A MONSIEUR LE DOCTEUR BARTHE

PROFESSEUR DE TOXICOLOGIE ET D'HYGIÈNE APPLIQUÉE

A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX

DOCTEUR ÈS SCIENCES

PHARMACIEN EN CHEF DES HÔPITAUX

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

A MON PRÉSIDENT DE THÈSE
MONSIEUR LE DOCTEUR L. CHELLE
PROFESSEUR DE CHIMIE
A LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX
OFFICIER DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE

Hommage respectueux de ma reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

LES AGENTS DE TRANSFORMATION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE EN ACIDE SULFOCYANIQUE

INTRODUCTION

Dans sa « Contribution à la Toxicologie de l'acide cyanhydrique », M. CHELLE a montré que cet acide ne se décompose pas intégralement en acide carbonique et ammoniacque en passant peut-être sous la forme préalable de formiate, comme on le suppose généralement.

L'acide cyanhydrique, qui semble détruit par la putréfaction, réapparaît sous l'action oxydante du chromate de potasse en milieu acide, et les nombreuses expériences effectuées par M. CHELLE lui ont permis de conclure que cet acide cyanhydrique « dissimulé » susceptible de réapparaître par un traitement approprié, provenait d'une transformation totale ou partielle du cyanure en sulfocyanate.

Par quel processus s'opère cette transformation ? Quels sont les milieux et les facteurs qui sont nécessaires ou simplement favorables à la fixation du soufre sur l'acide cyanhydrique pour donner naissance à l'acide sulfocyanique. Telles sont les questions que nous nous sommes posées et que nous allons essayer de résoudre dans ce travail.

Dans un premier chapitre, nous énumérerons les procédés utilisés pour la recherche et le dosage des acides cyanhydrique et sulfocyanique à l'état de traces dans des milieux complexes.

Dans un second chapitre nous étudierons l'action, dans différents milieux et sous diverses influences, de l'hydrogène sulfuré sur le cyanure de potassium.

Au chapitre III, nous envisagerons le cas du cyanure de mercure et nous verrons sous quelles influences le cyanogène est transformé en sulfocyanate.

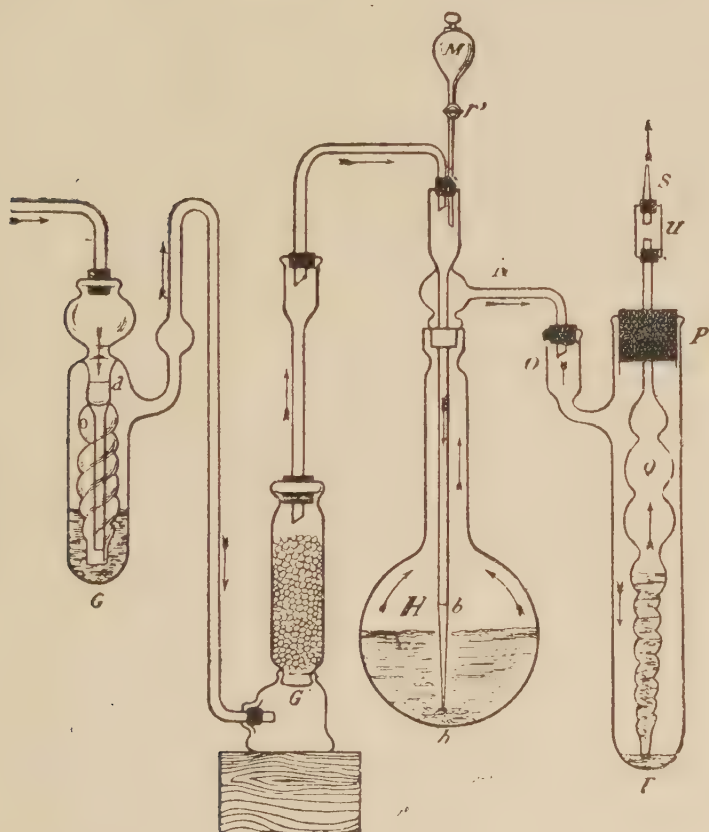
Puis, dans le chapitre IV, nous essayerons de tirer une application pratique de nos recherches.

Enfin, après avoir indiqué quelques recherches sur les sulfocyanates normaux, nous énumérerons les conclusions susceptibles d'être déduites de notre travail.

CHAPITRE PREMIER

Caractérisation et dosage des traces d'acide cyanhydrique et sulfocyanique dans un milieu complexe.

Pour rechercher et doser les traces d'acide cyanhydrique et sulfocyanique dans les liquides complexes que nous nous proposons d'étudier, nous utiliserons les procédés dus à M. Chelle et nous allons indiquer en détail la pratique de sa méthode. Le croquis suivant représente le schéma de l'appareil qu'il a imaginé.



L'acide cyanhydrique est entraîné par simple déplacement par un courant d'air que l'on fait ensuite barboter à travers une solution de potasse destinée à capter l'acide entraîné. Le courant d'air est obtenu par compression soit par le procédé à siphonage automatique indiqué par l'auteur¹, soit par une trompe soufflante. La vitesse du courant gazeux doit être environ de 25 litres à l'heure.

L'air refoulé passe dans un barboteur G renfermant une solution de soude, puis dans l'éprouvette à dessiccation G' contenant de la ponce sodée, de manière à bien retenir l'acide carbonique. L'air purifié arrive ensuite dans le ballon H le plus près possible du fond: c'est dans ce ballon, par l'intermédiaire de la boule à brome M, que l'on introduit le liquide à examiner. Le courant gazeux passe dans le tube à dégagement N et vient finalement barboter dans une solution de potasse placée en T qui capte tout l'acide cyanhydrique contenu primitivement dans le ballon H.

A. — Recherche de l'acide cyanhydrique.

(Applicable au sang ou aux liquides.)

On prélève 20^{cc} de liquide, on ajoute 30^{cc} de solution chaude d'acide picrique à 5 % et on complète à 100^{cc}. On filtre et on prélève 50^{cc} du filtrat; les 50^{cc} du filtrat sont versés dans le ballon H avec 5^{cc} d'acide sulfurique au 1/2; dans le barboteur T on verse 5^{cc} de potasse N/10 et on fait passer un courant d'air pendant trois heures. L'opération terminée, on recueille :

1° La potasse N/10 (volume que nous appellerons V¹) qui contient l'acide cyanhydrique correspondant au cyanure de la prise d'essai, c'est-à-dire à 10^{cc} ;

2° Le liquide résiduel R contenu dans le ballon H, liquide renfermant l'acide sulfocyanique de la même prise d'essai.

¹ CHELLE. — Caractérisation et dosage de traces d'acide cyanhydrique dans un milieu complexe. (*Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux*, 1919, p. 143.)

B. — *Recherche de l'acide cyanhydrique dans les liquides en décomposition sulfhydrique ou en présence d'hydrogène sulfuré.*

En traitant directement les liquides organiques par le courant d'air, l'hydrogène sulfuré est entraîné en même temps que l'acide cyanhydrique et retenu également par la solution alcaline. Il est alors indispensable de détruire l'hydrogène sulfuré, car dans le dosage ultérieur de l'acide cyanhydrique par l'iodure d'argent il nous gênerait en masquant la réaction.

Dans le cas de présence d'hydrogène sulfuré, le volume V^1 de solution captante contient l'acide cyanhydrique libre et l'hydrogène sulfuré. On verse alors la solution alcaline V^1 dans le ballon H avec 5^{cc} de So^1H^2 au 1/2 et 5^{cc} de chromate de potasse à 20 %, puis dans le barboteur T 5^{cc} de potasse N/10 (volume V^2) et on opère un deuxième barbotage de trois heures. Dans ces conditions, l'hydrogène sulfuré est oxydé et seul l'acide cyanhydrique est entraîné par le courant d'air. Nous pourrions donc ainsi doser dans le volume V^2 de solution captante l'acide cyanhydrique correspondant au cyanure de 10^{cc} du liquide examiné.

C. — *Recherche de l'acide sulfocyanique.*

Dans la première opération, nous avons concentré dans un plus petit volume V^1 d'alcali l'acide cyanhydrique et entraîné l'hydrogène sulfuré : l'acide sulfocyanique étant resté dans le liquide résiduel R. On ajoute alors à ce liquide un excès de chromate de potasse à 20 % (5^{cc} environ), on verse le tout dans le ballon H; d'autre part, on remplace la solution de potasse N/10 du barboteur T par un nouveau volume V^3 de solution captante égal à 5^{cc} et on fait passer un courant d'air pendant trois heures.

Finalement il nous reste deux volumes, V^2 et V^3 , de solution alcaline captante :

Le premier, V^2 , contiendra l'acide cyanhydrique correspondant au cyanure ;

Le second, V^3 , l'acide cyanhydrique dissimulé, c'est-à-dire correspondant à l'acide sulfocyanique.

D. — Dosage de l'acide cyanhydrique.

Nous utiliserons le réactif à l'iodure d'argent ammoniacal que M. Chelle conseille de préparer de la façon suivante : $\text{No}^3 \text{ ag N/1000 } 10^{\text{cc}} + \text{NH}^3 2^{\text{cc}} + \text{solution d'iodure de potassium à } 10 \% 5 \text{ gouttes. Agiter et ajouter ensuite de l'eau distillée en quantité suffisante pour } 100^{\text{cc}}.$

1^{cc} de cette solution correspond à $0^{\text{mgr}}0054$ d'HCN.

Technique.

Dans un flacon à faces parallèles, on introduit 1^{cc} de solution à doser V^2 , et en se plaçant sur un fond noir on ajoute le réactif centicubes par centicubes jusqu'à apparition d'un louche bleuâtre persistant.

Soit n le nombre de centicules employés. La quantité d'acide cyanhydrique en milligramme dans la prise d'essai sera :

$$n \times 0,0054$$

Or, nous avons employé un volume V^2 de solution captante égal à 5^{cc} , volume contenant l'acide cyanhydrique de 10^{cc} du liquide examiné. La quantité sera par litre en milligrammes :

$$n \times 0,0054 \times 5 \times 100$$

E. — Dosage de l'acide sulfocyanique.

En dosant comme nous venons de l'indiquer l'acide cyanhydrique dans la solution captante V^3 , nous aurons la

quantité d'acide cyanhydrique provenant du sulfocyanate formé.

Telles sont les méthodes qui vont nous permettre de rechercher et de doser les acides cyanhydrique et sulfocyanique dans les liquides complexes que nous soumettrons à l'expérience.

CHAPITRE II

Action de l'hydrogène sulfuré sur la transformation du cyanure de potassium en sulfocyanate.

1° En milieu sanguin.

Au cours des phénomènes putréfactifs, l'acide cyanhydrique contenu dans les tissus disparaît en partie ou du moins est très rapidement dissimulé à ses réactions. M. Chelle a montré que cet acide dissimulé est partiellement réversible puisqu'il est facile de régénérer l'acide cyanhydrique correspondant par l'action des chromates en milieu acide. D'autre part, le même auteur a démontré que le produit réversible de la transformation de l'acide cyanhydrique est de l'acide sulfocyanique provenant de l'action sur le premier de ces acides des éléments sulfhydriques de la putréfaction.

Expérience N° 1.

Si on met en présence du sang et du cyanure de potassium et si l'on abandonne le tout à la putréfaction spontanée, on constate que l'acide cyanhydrique disparaît peu à peu mais qu'une partie de la quantité disparue peut se retrouver à l'état d'acide sulfocyanique. Vers le quinzième jour, 50 % environ de l'acide cyanhydrique étaient indécélables directement; mais la somme de l'acide cyanhydrique du cyanure

et de l'acide du sulfocyanate était encore sensiblement égale à la quantité mise en œuvre. A partir de ce moment la quantité d'acide cyanhydrique du sulfocyanate est restée fixe tandis que celle correspondant au cyanure a diminué pour tomber à zéro. Les chiffres indiquant les quantités d'acide cyanhydrique trouvé expriment les résultats en milligramme et par litre.

N° 1 Solution à examiner		Temps de contact . . .	1 jour	4 jours	15 j.	30 j.	2 mois
HCN 50 ^{mgr} Sang 1 litre	HCN } à l'état sulfocyanique. trouvé {	en nature	49,85	35,20	20,20	5,40	0,54
		total	0	8,10	29,60	27	27
		HCN indécélable	49,85	43,30	41,80	32,40	27,54
		HCN indécélable	0,15	6,70	8,20	17,60	22,46

Expérience N° 2.

Si, au contraire, on opère sur une quantité moindre d'acide cyanhydrique (25 milligrammes par litre de sang), on constate qu'au bout de 30 jours tout le cyanure est transformé en sulfocyanate.

N° 2 Solution à examiner		Temps de contact . . .	1 jour	10 j.	20 j.	1 mois	2 mois
HCN 25 ^{mgr} Sang 1 litre	HCN } à l'état sulfocyanique. trouvé {	en nature	24,30	16,20	2,70	2,70	0,54
		total	0	4,05	16,20	21,60	21,60
		HCN indécélable	24,30	20,25	18,90	24,30	22,14
		HCN indécélable	0,70	4,75	6,40	0,70	2,86

Ces deux expériences nous montrent que lorsque les doses d'acide cyanhydrique ne dépassent pas une certaine valeur (25 milligrammes par litre) la totalité de cette dose est transformée en acide sulfocyanique au bout d'un certain temps, mais qu'il n'en est plus de même si la quantité d'acide cyanhydrique est plus élevée (50 milligrammes par litre, expérience n° 1). Dans ce dernier cas, seule une portion de cet acide passe sous forme sulfocyanique, et encore plus lentement qu'avec des doses faibles, l'autre partie étant définitivement détruite.

M. Chelle interprète ces faits de la façon suivante :¹

« Avec les doses faibles, la fermentation sulfhydrique arrive rapidement à la quantité suffisante d'hydrogène sulfuré pour la transformation complète de l'acide cyanhydrique en acide sulfocyanique. Pour les doses fortes, cette transformation sulfhydrique est assez ralentie par le poison pour ne lui livrer qu'avec plus de lenteur une quantité d'hydrogène sulfuré insuffisante pour amener la transformation réversible complète de l'acide cyanhydrique en acide sulfocyanique, soit que cette quantité est insuffisante d'une manière absolue, soit qu'elle arrive trop tardivement avant que les fermentations secondaires du type butyrique ou autres aient amené la destruction complète du toxique. »

Proposons-nous d'étudier si la quantité d'hydrogène sulfuré influe sur la transformation en acide sulfocyanique et si la rapidité et l'intégralité de cette transformation sont fonctions de la dose d'hydrogène sulfuré. Pour étudier cette transformation, nous avons préféré, au lieu d'intoxiquer des animaux, ajouter à du sang des quantités bien déterminées de cyanure de potassium, le phénomène de la putréfaction étant le même dans les deux cas. Dans le compte rendu de nos expériences, sous la désignation « Solution à examiner », nous avons mentionné en milligrammes la

¹ L. CHELLE. — Contribution à la Toxicologie de l'acide cyanhydrique, p. 40. (Imprimeries Gounouilh, 1919.)

quantité d'acide cyanhydrique correspondante à celle du cyanure de potassium mise en œuvre.

Expérience N° 3.

Si nous ajoutons, à un litre de sang, du cyanure de potassium en quantité correspondante à 50 milligrammes d'acide cyanhydrique puis 500 milligrammes d'hydrogène sulfuré en solution aqueuse, nous voyons qu'après un temps de contact qui n'excède pas 24 heures, tout le cyanure est passé à l'état de sulfocyanate.

N° 3		Temps de contact . . .	4 jour	6 jours	10 j.	4 mois	2 mois	
Solution à examiner								
HCN	50 ^{mgr}	HCN } à l'état sulfocyanique. trouvé } total	en nature	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
H ² S	500 ^{mgr}		48,60	48,60	48,60	48,60	48,60	
			49,95	49,95	49,95	49,95	49,95	
Sang	1 litre	HCN indécélable	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	

Nous nous sommes demandé, ensuite, quelle est la quantité optimum d'hydrogène sulfuré nécessaire et suffisante pour transformer intégralement 50 milligrammes d'acide cyanhydrique. Pour déterminer cette dose, nous avons préparé quatre solutions contenant pour une même quantité de cyanure de potassium des doses variables d'hydrogène sulfuré, doses inférieures à celles de l'expérience précédente : nous avons constaté les résultats suivants :

Expériences N^{os} 4 et 5.

N ^o 4		Temps de contact . . .		2 jours	6 jours	15 j.	1 mois	2 mois
Solution à examiner								
HCN	50 mgr	HCN } à l'état sulfocyanique. trouvé	en nature	29,70	24,30	21,60	5,40	0,54
H ² S	50 mgr			8,10	12,15	18,90	43,20	48,60
Sang	1 litre		total	37,80	36,45	40,50	48,60	49,14
		HCN indécélable		12,20	13,55	9,50	1,40	0,86

N ^o 5		Temps de contact . . .		2 jours	6 jours	15 j.	1 mois	2 mois
Solution à examiner								
HCN	50 mgr	HCN } à l'état sulfocyanique. trouvé	en nature	27	13,50	5,4	1,35	0,54
H ² S	100 mgr			12,15	27	35,10	45,90	48,60
Sang	1 litre		total	39,15	40,50	40,50	47,25	49,10
		HCN indécélable		10,85	9,50	9,50	2,75	0,90

Expériences N^{os} 6 et 7.

N ^o 6		Temps de contact . . .		2 jours	6 jours	15 j.	1 mois	2 mois
Solution à examiner								
HCN	50 mgr	HCN } à l'état sulfocyanique. trouvé	en nature	13,50	5,40	1,35	0,54	0,54
H ² S	200 mgr			27	35,10	45,90	48,60	48,60
Sang	1 litre		total	40,50	40,50	47,25	49,14	49,14
		HCN indécélable		9,50	9,50	2,75	0,86	0,86

N ^o 7		Temps de contact.....	2 jours	6 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
Solution à examiner								
HCN.....	50 mgr	HCN } à l'état sulfocyanique. trouvé {	en nature	5,40	1,35	0,54	0,54	0,54
H ² S	400 mgr			43,20	45,90	48,60	48,60	48,60
Sang.....	1 litre			total.....	48,60	47,25	49,14	49,14
		HCN indécélable	1,40	2,75	0,86	0,86	0,86	

Nous voyons (expérience n° 5) que pour obtenir une transformation totale et immédiate de 50 milligrammes d'acide cyanhydrique, la dose de 100 milligrammes d'hydrogène sulfuré est insuffisante, puisque ce résultat n'est atteint que le soixantième jour. Dans l'expérience n° 7 nous obtenons une transformation définitive vers le quinzième jour, avec une dose de 400 milligrammes d'hydrogène sulfuré, et pour une dose de 500 milligrammes cette transformation est obtenue dès le second jour (expérience n° 3).

De plus, si nous nous reportons aux expériences 4 et 5, nous constatons que la quantité totale d'acide cyanhydrique trouvé est plus grande le soixantième jour que le second. Il y a une partie du toxique qui ne paraît pas être décelable aux réactifs. Pour l'expérience 4, en effet, nous trouvons le second jour 12^{mgr}20 d'acide cyanhydrique non décelable, et au bout de deux mois cette quantité n'est plus que de 0^{mgr}86. De même pour l'expérience 5, le second jour 10^{mgr}85 d'acide cyanhydrique ne sont pas retrouvés, et au bout de deux mois 0^{mgr}90 seulement ne sont pas décelables. Ce fait nous permet de supposer qu'avant d'arriver au stade définitif de transformation, c'est-à-dire acide sulfocyanique, l'acide cyanhydrique passerait peut-être par l'intermédiaire d'un composé complexe inconnu qui ne serait pas décelable aux réactifs employés. Peut-être que la transformation d'emblée

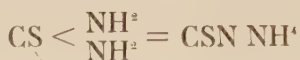
de l'acide cyanhydrique en acide sulfocyanique ne se fait pas suivant l'égalité



mais qu'à côté de l'hydrogène sulfuré les produits ammoniacaux interviennent pour donner



Cette sulfourée, terme de passage, serait aussi la forme indécélable de l'acide cyanhydrique, et elle donnerait ensuite :



Au contraire, lorsque l'hydrogène sulfuré serait en quantité suffisante, la durée de ce composé intermédiaire ne serait plus qu'éphémère, la transformation définitive étant presque immédiate.

De ces expériences que nous avons renouvelées et contrôlées un grand nombre de fois, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Lorsque en milieu organique la quantité d'hydrogène sulfuré est suffisante, l'acide cyanhydrique originaire des cyanures alcalins est transformé immédiatement en acide sulfocyanique que l'on retrouve en quantité correspondante à l'acide cyanhydrique mis en œuvre ;

2° Lorsque dans le même milieu cette quantité d'hydrogène sulfuré est insuffisante, la transformation est suivant la dose retardée simplement ou incomplète ;

3° Pour obtenir la transformation complète et dans les 24 heures de 50 milligrammes d'acide cyanhydrique provenant d'un cyanure alcalin, il faut une quantité au moins dix fois plus grande d'hydrogène sulfuré.

2° En milieu aqueux.

Nous venons de voir qu'en présence de sang l'acide cyanhydrique se transforme intégralement en acide sulfocya-

nique, si dans le milieu se trouve une certaine quantité d'hydrogène sulfuré. Est-ce que dans un milieu uniquement aqueux contenant la même quantité de cyanure alcalin et la dose optimum d'hydrogène sulfuré pour que la transformation soit complète et immédiate, les résultats sont identiques ?

Pour nous en rendre compte, nous avons préparé la solution suivante et dosé les acides cyanhydrique et sulfo-cyanique :

Expérience N° 8.

N° 8		Temps de contact						
Solution à examiner		2 jours	6 jours	15 j.	1 mois	2 mois		
HCN :	50 mgr	HCN trouvé	en nature	43,20	37,80	24,30	2,70	2,70
H ^s S.	500 mgr		à l'état sulfoeyanique.	0	1,08	1,08	1,08	1,08
Eau q. s. p. .	1 litre		total	43,20	38,88	25,38	3,78	3,78
		HCN indécélable		6,80	11,12	24,62	46,22	46,22

Ces résultats nous montrent que dans un milieu aqueux l'hydrogène sulfuré reste sans action sensible sur l'acide cyanhydrique. Nous assistons en effet à une diminution de plus en plus grande de la quantité d'acide cyanhydrique décelable aux réactifs, tandis que celle d'acide sulfo-cyanique, très petite dès le sixième jour, reste invariable jusqu'au soixantième jour. Ce fait nous permet de supposer que la présence d'un corps actif intermédiaire doit être nécessaire pour favoriser la fixation du soufre sur l'acide cyanhydrique.

3° En présence d'hémoglobine.

Puisque en présence de sang la transformation sulfocyanique s'opère si l'hydrogène sulfuré est en quantité suffisante, nous avons pensé que peut-être l'hémoglobine favoriserait l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide cyanhydrique, et pour vérifier cette hypothèse nous avons établi les expériences suivantes. Les doses d'acide cyanhydrique et d'hydrogène sulfuré sont les mêmes que celles mises en œuvre précédemment. La solution d'hémoglobine utilisée a été préparée à la concentration de 13 %, quantité qui représente le taux de l'hémoglobine dans le sang.

Expériences Nos 9, 10, 11, 12 et 13.

N° 9		Temps de contact.	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
Solution à examiner								
HCN.....	50 mgr	HCN trouvé	en nature	45,90	45,90	18,90	2,70	0,54
H ² S.....	0		à l'état sulfocyanique.	1,08	1,08	2,70	2,70	2,70
Solution d'hémoglobine			total.....	46,98	46,98	21,60	5,40	3,24
à 13 %..	1 litre	HCN indécidable	4,02	4,02	28,40	44,60	46,76	

N° 10		Temps de contact.	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
Solution à examiner								
HCN.....	50 mgr	HCN trouvé	en nature	32,40	21,60	5,40	2,70	1,35
H ² S.....	50 mgr		à l'état sulfocyanique.	4,05	13,50	37,80	43,20	45,90
Solution d'hémoglobine			total.....	36,45	35,10	43,20	45,90	47,25
à 13 %..	1 litre	HCN indécidable	13,55	14,90	6,80	4,10	2,75	

N° 11								
Solution à examiner		Temps de contact...	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
HCN.....	50 mgr	HCN } trouvé {	en nature	21,60	13,50	2,70	2,70	2,70
H ² S.....	100 mgr		à l'état sulfocyanique.	16,20	35,10	43,20	45,90	45,90
Solution d'hémoglobine			total.....	37,80	48,60	45,90	48,60	48,60
à 13 %... 1 litre		HCN indécélable	12,20	1,40	4,10	1,40	1,40	

N° 12								
HCN.....	50 mgr	HCN } trouvé {	en nature	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
H ² S.....	200 mgr		à l'état sulfocyanique.	37,80	40,50	45,90	45,90	45,90
Solution d'hémoglobine			total.....	39,15	41,85	47,25	47,25	47,25
à 13 %... 1 litre		HCN indécélable	10,85	8,15	2,75	2,75	2,75	

N° 13								
HCN.....	50 mgr	HCN } trouvé {	en nature	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
H ² S.....	500 mgr		à l'état sulfocyanique.	48,60	48,60	48,60	48,60	48,60
Solution d'hémoglobine			total.....	49,95	49,95	49,95	49,95	49,95
à 13 %... 1 litre		HCN indécélable	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	

Ces résultats sont en tous points comparables à ceux obtenus précédemment en présence de sang (expériences n^{os} 3, 4, 5, 6 et 7). Ils nous montrent qu'au contact de l'hémoglobine comme au contact du sang l'acide cyanhydrique est transformé intégralement à condition que l'hydrogène sulfuré soit en quantité suffisante.

**4° En présence de traces de sang
ou d'hémoglobine.**

Nous avons vu que la présence du sang ou d'une solution d'hémoglobine est nécessaire pour que la transformation sulfocyanique s'effectue intégralement, et que d'autre part en milieu aqueux l'acide sulfocyanique ne se forme pas en quantité appréciable. Si à des solutions aqueuses de cyanure de potassium et d'hydrogène sulfuré nous ajoutons de petites quantités de sang ou d'hémoglobine, nous constatons des résultats très voisins des précédents :

Expériences Nos 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 et 21.

N° 14		Temps de contact	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois
Solution à examiner							
HCN	50 ^{mgr}	HCN } trouvé {	en nature				
H ^e S	500 ^{mgr}		à l'état sulfocyanique .				
Sang	100 ^{cc}		total				
Eau q. s. p. .	1 litre	HCN indécélable	6.80	3.56	3.56	3.56	3.56
N° 15							
HCN	50 ^{mgr}	HCN } trouvé {	en nature				
H ^e S	500 ^{mgr}		à l'état sulfocyanique .				
Sang	50 ^{cc}		total				
Eau q. s. p. .	1 litre	HCN indécélable	9.50	9.50	3.56	3.56	3.56

N° 16		Temps de contact						
Solution à examiner			2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
HCN	50 mgr	HCN trouvé	en nature	10,80	5,40	0,54	0,54	0,54
H ² S	500 mgr		à l'état sulfoeyanique .	24,30	27,60	45,90	45,90	45,90
Sang	40 cc		total	35,10	33	46,44	46,44	46,44
Eau q. s. p. .	1 litre	HCN indécelable		14,90	17	3,56	3,56	3,56
N° 17								
HCN	50 mgr	HCN trouvé	en nature	10,80	5,40	0,54	0,54	0,54
H ² S	500 mgr		à l'état sulfoeyanique .	24,30	27	37,80	45,90	45,90
Sang	5 cc		total	35,10	32,40	38,34	46,44	46,44
Eau q. s. p. .	1 litre	HCN indécelable		14,90	17,60	11,66	3,56	3,56
N° 18								
HCN	50 mgr	HCN trouvé	en nature	8,10	0,54	0,54	0,54	0,54
H ² S	500 mgr		à l'état sulfoeyanique .	32,40	45,90	45,90	45,90	45,90
Hémogl. à 13 %	400 cc		total	40,50	46,44	46,44	46,44	46,44
Eau q. s. p. .	1 litre	HCN indécelable		9,50	3,56	3,56	3,56	3,56
N° 19								
HCN	50 mgr	HCN trouvé	en nature	10,80	8,10	0,54	0,54	0,54
H ² S	500 mgr		a l'état sulfoeyanique .	21,60	27	45,90	45,90	45,90
Hémogl. à 13 %	50 cc		total	32,40	35,10	46,44	46,44	46,44
Eau q. s. p. .	1 litre	HCN indécelable		17,60	14,90	3,56	3,56	3,56

N° 20		Temps de contact.....						
Solution à examiner		2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois		
HCN.....	50 mgr	HCN } trouvé {	en nature	10,80	8,10	0,54	0,54	0,54
H ² S.....	500 mgr		à l'état sulfocyanique .	21,60	27	45,90	45,90	45,90
Hémogl. à 13 %	10 cc		total.....	32,40	35,10	46,44	46,44	46,44
Eau q. s. p..	1 litre	HCN indécélable		17,60	14,90	3,56	3,56	3,56

N° 21		Temps de contact.....						
HCN.....	50 mgr	HCN } trouvé {	en nature	16,20	8,10	0,54	0,54	0,54
H ² S.....	500 mgr		à l'état sulfocyanique .	18,90	24,30	37,80	45,90	45,90
Hémogl. à 13 %	5 cc		total.....	35,10	32,40	38,30	46,44	46,44
Eau q. s. p..	1 litre	HCN indécélable		14,90	17,50	11,70	3,56	3,56

Ces résultats nous montrent qu'en présence de petites quantités de sang ou d'hémoglobine, malgré la dose suffisante d'hydrogène sulfuré, la transformation paraît être plus longue à s'effectuer et la rapidité de formation de l'acide sulfocyanique paraît être fonction de la concentration en sang ou en hémoglobine.

5° En présence de fer.

Les expériences précédentes nous ont permis de constater que la présence de matières organiques comme le sang ou l'hémoglobine étaient nécessaires pour rendre effective l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide cyanhydrique. Nous nous sommes demandés si des corps minéraux ne jouaient pas également un rôle actif dans la fixation du soufre sur l'acide prussique et si le fer notamment n'était pas susceptible de favoriser en présence d'hydrogène sul-

furé la transformation des cyanures alcalins en sulfocyanates. Dans le but d'étudier son action possible, nous avons mis en présence d'une solution de cyanure de potassium et d'hydrogène sulfuré, du fer, d'une part à l'état métallique, d'autre part à l'état de sel minéral et organique. Les résultats que nous avons obtenus sont mentionnés dans les tableaux suivants :

Expériences Nos 22, 23 et 24.

N° 22		Temps de contact.....						
Solution à examiner			2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
HCN.....	54 mgr	HCN trouvé {	en nature	43,20	25,10	25,10	21,60	8,10
H ² S.....	660 mgr		à l'état sulfocyanique.	8,10	28,20	28,20	28,20	28,20
Limaille de fer ..	40 mgr		total.....	51,30	53,30	53,30	49,80	36,30
Eau q. s. p... 1 litre		HCN indécélable	2,70	0,70	0,70	4,20	17,70	
N° 23								
HCN.....	54 mgr	HCN trouvé {	en nature	43,20	43,20	24,30	13,50	5,40
H ² S.....	660 mgr		à l'état sulfocyanique.	8,10	8,10	8,10	8,10	8,10
Tartrate fer et K.	550 mgr		total.....	51,30	51,30	32,40	21,60	13,50
Eau q. s. p... 1 litre		HCN indécélable	2,70	2,70	21,60	32,40	40,50	
N° 24								
HCN.....	54 mgr	HCN trouvé {	en nature	43,20	43,20	18,90	8,10	2,70
H ² S.....	660 mgr		à l'état sulfocyanique.	5,40	5,40	5,40	5,40	5,40
Sulfate de fer	500 mgr		total.....	48,60	48,60	24,30	13,50	8,10
Eau q. s. p... 1 litre		HCN indécélable	5,40	5,40	29,70	40,50	45,90	

Ces résultats nous montrent que le fer, surtout lorsqu'il est à l'état métallique, favorise la transformation en acide sulfocyanique. Cette transformation est incomplète. Nous avons essayé de faire varier les doses d'hydrogène sulfuré et de fer, pour une même quantité d'acide cyanhydrique : mais il ne nous a pas été possible d'obtenir des résultats plus satisfaisants.

De toutes ces expériences il nous est permis de déduire les conclusions suivantes :

1° En milieu aqueux, en présence de la quantité optimum d'hydrogène sulfuré, la transformation des cyanures alcalins en sulfocyanates ne s'effectue pas d'une façon appréciable ;

2° En présence d'hémoglobine en quantité convenable, déterminée par l'expérience, la transformation sulfocyanique s'effectue comme en milieu sanguin ;

3° En présence de traces de sang ou d'hémoglobine, la transformation est totale, mais plus ou moins retardée suivant la concentration en sang ou en hémoglobine ;

4° Le fer à l'état métallique favorise la transformation des cyanures alcalins en sulfocyanates, mais cette transformation est incomplète.

CHAPITRE III

Action de l'hydrogène sulfuré sur la transformation du cyanure de mercure en sulfocyanate.

1° En milieu sanguin.

Dans toutes les expériences qui précèdent, nous avons opéré sur le cyanure de potassium ; nous nous sommes demandé si l'acide cyanhydrique originaire du cyanure de mercure subissait une transformation analogue sous l'influence des différents facteurs que nous avons étudiés au chapitre II (hydrogène sulfuré, hémoglobine).

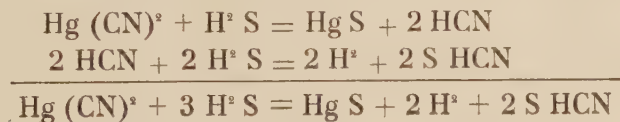
Au contact de l'hydrogène sulfuré, le cyanure de mercure est décomposé en sulfure de mercure avec mise en liberté d'acide cyanhydrique d'après l'équation suivante :



Ensuite nous pouvons supposer que cet acide cyanhydrique libéré se trouvant dans un milieu favorable, milieu sanguin par exemple, se comporterait comme s'il provenait d'un cyanure alcalin et donnerait au contact de l'hydrogène sulfuré de l'acide sulfocyanique :



Si nous additionnons membre à membre ces 2 équations nous avons :



Par conséquent, au contact de l'hydrogène sulfuré et dans un milieu favorable le cyanure de mercure, comme le cyanure de potassium, devrait subir la transformation sulfocyanique. Les expériences qui vont suivre viendront vérifier cette hypothèse en nous montrant qu'en présence de matières organiques, comme le sang ou l'hémoglobine, le cyanure de mercure se transforme intégralement en acide sulfocyanique à condition que dans le milieu il trouve une quantité suffisante d'hydrogène sulfuré.

Nous avons vu (expérience n° 2) que si nous abandonnons à la putréfaction normale du sang contenant une faible quantité de cyanure de potassium, tout l'acide cyanhydrique correspondant est transformé en acide sulfocyanique. Il en est de même pour le cyanure de mercure (expérience n° 25). D'autre part, comme pour le cyanure de potassium (expérience n° 1), si la quantité de cyanure de mercure est plus forte, une partie seulement passe à l'état de sulfocyanate tandis que l'autre n'est plus décelable aux réactifs. Si au contraire nous ajoutons à ce mélange de l'hydrogène sulfuré nous observons, comme pour le cyanure de potassium, la transformation totale progressive ou immédiate suivant la concentration en hydrogène sulfuré.

Expériences Nos 25, 26, 27, 28, 29 et 30.

N ^o 25							
Solution à examiner	Temps de contact	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
HCN 25 ^{mgr}	HCN } trouvé {	en nature	24,30	10,80	2,70	2,70	2,70
Hg (CN) ² corresp ^t . 125 ^{mgr}		à l'état sulfocyanique.	0	13,50	21,60	21,60	21,60
H ² S 0		total	24,30	24,30	24,30	24,30	24,30
Sang q. s. p. 1 litre	HCN indécélable	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	

N° 26		Temps de contact.....						
Solution à examiner			2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
Hg (CN) ²	25 ^{mgr}	HCN trouvé	en nature.....	47,95	40,80	8,10	0,54	0,54
HCN correspond ^t	50 ^{mgr}		à l'état sulfoeyanique.	0	13,50	18,50	21,60	21,60
H ² S.....	0		total.....	47,95	24,30	26,60	22,14	22,14
Sang q. s. p..	1 litre	HCN indécélable.....		2,05	25,70	23,40	27,86	27,86
N° 27								
Hg (CN) ²	250 ^{mgr}	HCN trouvé	en nature.....	41,95	32,40	18,90	2,70	2,70
HCN correspond ^t	50 ^{mgr}		à l'état sulfoeyanique.	5,40	16,20	29,70	45,90	45,90
H ² S.....	50 ^{mgr}		total.....	47,35	48,60	48,60	48,60	48,60
Sang q. s. p..	1 litre	HCN indécélable.....		2,65	1,40	1,40	1,40	1,40
N° 28								
Hg (CN) ²	250 ^{mgr}	HCN trouvé	en nature.....	27	21,60	1,08	1,08	1,08
HCN correspond ^t	50 ^{mgr}		à l'état sulfoeyanique.	21,60	27	45,90	45,90	45,90
H ² S.....	100 ^{mgr}		total.....	48,60	48,60	46,98	46,98	46,98
Sang q. s. p..	1 litre	HCN indécélable.....		1,40	1,40	3,02	3,02	3,02
N° 29								
Hg (CN) ²	250 ^{mgr}	HCN trouvé	en nature.....	13,50	2,70	2,70	0,54	0,54
HCN correspond ^t	50 ^{mgr}		à l'état sulfoeyanique.	27	45,90	45,90	48,60	48,60
H ² S.....	200 ^{mgr}		total.....	40,50	48,60	48,60	49,14	49,14
Sang q. s. p..	1 litre	HCN indécélable.....		9,50	1,40	1,40	0,86	0,86

N° 30 Solution à examiner	Temps de contact. . . .	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois
Hg (CN) ² 250 ^{mgr}	HCN $\left\{ \begin{array}{l} \text{en nature} \\ \text{à l'état sulfocyanique.} \\ \text{trouvé} \left\{ \begin{array}{l} \text{total.} \end{array} \right. \end{array} \right.$	0	0	0	0	0
HCN correspond ^t 50 ^{mgr}		48.60	48.60	48.60	48.60	48.60
H ² S. 500 ^{mgr}		48.60	48.60	48.60	48.60	48.60
Sang q. s. p. 1 litre	HCN indécélable	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40

De ces expériences nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Le cyanure de mercure, en présence de sang et d'hydrogène sulfuré, se comporte comme le cyanure de potassium ;

2° Pour que sa transformation en sulfocyanate soit totale et immédiate, il faut une quantité suffisante d'hydrogène sulfuré ;

3° Lorsque cette quantité est insuffisante, la transformation est suivant la concentration en hydrogène sulfuré retardée ou incomplète ;

4° Pour obtenir en milieu sanguin une transformation complète et immédiate de 250 milligrammes de cyanure de mercure, il faut au moins une quantité double d'hydrogène sulfuré.

2° En milieu aqueux.

Comme nous l'avons observé pour le cyanure de potassium, en milieu aqueux, l'hydrogène sulfuré reste sans action sur le cyanogène. Si nous laissons en contact du cyanure de mercure et de l'hydrogène sulfuré en solution aqueuse, nous assistons à la disparition lente de l'acide cyanhydrique.

Expérience N° 31.

N° 31 Solution à examiner	Temps de contact.	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois
HCN 50 ^{mgr}	HCN $\left\{ \begin{array}{l} \text{en nature} \dots\dots \\ \text{à l'état sulfocyanique.} \\ \text{trouvé} \left\{ \begin{array}{l} \text{total} \dots\dots \end{array} \right. \end{array} \right.$	45,90	35,10	21,60	2,70	2,70
Hg (CN) ² corresp ^t . 250 ^{mgr}		0	1,35	1,35	1,35	1,35
H ² S. 500 ^{mgr}		45,90	36,45	22,95	4,05	4,05
Eau q. s. p.. 1 litre	HCN indécélable.....	4,40	13,55	27,05	45,95	45,95

3° En présence d'hémoglobine.

Lorsqu'on met en contact d'une solution d'hémoglobine à 13 %, du cyanure de mercure et de l'hydrogène sulfuré, on constate les mêmes résultats qu'en opérant en milieu sanguin. Pour avoir une transformation immédiate et totale du cyanure en sulfocyanate, il faut une quantité suffisante d'hydrogène sulfuré, quantité que nous avons déterminée pour une dose connue de cyanure de mercure.

Expériences N°s 32, 33, 34, 35 et 36.

N° 32 Solution à examiner	Temps de contact.	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois
HCN 50 ^{mgr}	HCN $\left\{ \begin{array}{l} \text{en nature} \dots\dots \\ \text{à l'état sulfocyanique.} \\ \text{trouvé} \left\{ \begin{array}{l} \text{total} \dots\dots \end{array} \right. \end{array} \right.$	45,90	43,20	21,60	2,70	2,70
Hg (CN) ² corresp ^t . 250 ^{mgr}		0	1,08	1,08	2,70	2,70
H ² S. 0		45,90	44,28	22,68	5,40	5,40
Hémoglob. à 13 % 1 litre	HCN indécélable.....	4,40	5,72	27,32	44,60	44,60

N° 33		Temps de contact		2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois
Solution à examiner								
HCN	50 mgr	HCN trouvé {	en nature	29,70	18,90	5,40	2,70	1,08
Hg (CN) ² corresp ^t .	250 mgr		à l'état sulfocyanique .	8,10	16,20	37,80	43,20	45,90
H ² S	50 mgr		total	37,80	35,10	43,20	45,90	46,98
Hémogl. à 13 %	1 litre	HCN indécélable		12,20	14,90	6,80	4,10	3,02

N° 34								
HCN	50 mgr	HCN trouvé {	en nature	18,90	13,50	2,70	2,70	2,70
Hg (CN) ² corresp ^t .	250 mgr		à l'état sulfocyanique .	18,90	32,40	40,50	43,20	43,20
H ² S	100 mgr		total	37,80	45,90	43,20	45,90	45,90
Hémogl. à 13 %	1 litre	HCN indécélable		12,20	4,10	6,80	4,10	4,10

N° 35								
HCN	50 mgr	HCN trouvé {	en nature	2,70	1,35	1,35	1,35	1,35
Hg (CN) ² corresp ^t .	250 mgr		à l'état sulfocyanique .	35,10	37,80	40,50	45,90	45,90
H ² S	200 mgr		total	37,80	39,15	41,85	47,25	47,25
Hémogl. à 13 %	1 litre	HCN indécélable		12,20	10,85	8,15	2,75	2,75

N° 36								
HCN	50 mgr	HCN trouvé {	en nature	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
Hg (Cy) ² corresp ^t .	250 mgr		à l'état sulfocyanique .	45,90	45,90	45,90	45,90	45,90
H ² S	500 mgr		total	47,25	47,25	47,25	47,25	47,25
Hémogl. à 13 %	1 litre	HCN indécélable		2,75	2,75	2,75	2,75	2,75

4° En présence de traces de sang ou d'hémoglobine.

Que ce soit en milieu sanguin ou en présence d'hémoglobine, l'hydrogène sulfuré a sur le cyanure de mercure la même action que sur le cyanure de potassium. Nous allons maintenant étudier son action en présence de traces de sang et d'hémoglobine afin de nous rendre compte si dans ce milieu nouveau la formation d'acide sulfocyanique s'effectue dans les mêmes conditions. A des solutions aqueuses de cyanure de mercure et d'hydrogène sulfuré nous ajouterons des quantités variables de sang ou d'hémoglobine et nous doserons l'acide cyanhydrique et sulfocyanique formé.

Expériences Nos 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43 et 44.

N° 37		Temps de contact	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
Solution à examiner								
HCN	50 mgr	HCN } trouvé {	en nature	5,40	2,70	2,70	2,70	2,70
H ² S	500 mgr		à l'état sulfocyanique .	37,80	45,90	45,90	45,90	45,90
Sang	100 cc		total	43,20	48,60	48,60	48,60	48,60
Eau q. s. p . .	1 litre	HCN indécélable	6,80	1,40	1,40	1,40	1,40	

N° 38								
Solution à examiner								
HCN	50 mgr	HCN } trouvé {	en nature	8,10	5,40	0,54	0,54	0,54
H ² S	500 mgr		à l'état sulfocyanique .	35,10	40,50	45,90	45,90	45,90
Sang	50 cc		total	43,20	45,90	46,44	46,44	46,44
Eau q. s. p . .	1 litre	HCN indécélable	6,80	4,10	3,56	3,56	3,56	

N° 39		Temps de contact						
Solution à examiner			2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
HCN	50 mgr	HCN trouvé	en nature	13,50	5,40	2,70	0,54	0,54
H ² S	500 mgr		à l'état sulfocyanique .	24,30	32,40	43,20	45,90	45,90
Sang	10 ^{cc}		total	37,80	37,80	45,90	46,44	46,44
Eau q. s. p . .	1 litre	HCN indécélable		12,20	12,20	4,40	3,56	3,56
N° 40								
HCN	50 mgr	HCN trouvé	en nature	10,80	8,40	5,40	0,54	0,54
H ² S	500 mgr		à l'état sulfocyanique .	21,60	29,70	37,80	45,90	45,90
Sang	5 ^{cc}		total	32,40	37,80	43,20	46,44	46,44
Eau q. s. p . .	1 litre	HCN indécélable		17,60	12,20	6,80	3,56	3,56
N° 41								
HCN	50 mgr	HCN trouvé	en nature	8,40	5,40	0,54	0,54	0,54
H ² S	500 mgr		à l'état sulfocyanique .	32,40	43,20	45,90	45,90	45,90
Hémogl. à 13 %	100 ^{cc}		total	40,50	48,60	46,44	46,44	46,44
Eau q. s. p . .	1 litre	HCN indécélable		9,50	4,40	3,56	3,56	3,56
N° 42								
HCN	50 mgr	HCN trouvé	en nature	8,40	5,40	0,54	0,54	0,54
H ² S	500 mgr		à l'état sulfocyanique .	29,70	37,80	45,90	45,90	45,90
Hémogl. à 13 %	50 ^{cc}		total	37,80	43,20	46,44	46,44	46,44
Eau q. s. p . .	1 litre	HCN indécélable		12,20	6,80	3,56	3,56	3,56

N° 43								
Solution à examiner		Temps de contact.....	2 jours	8 jours	15 j.	1 mois	2 mois	
HCN.....	50 mgr	HCN trouvé {	en nature	13,50	8,10	0,54	0,54	0,54
H ^e S.....	500 mgr		à l'état sulfocyanique.	21,60	29,70	45,90	45,90	45,90
Hémogl. à 13 %	10 ^{cc}		total.....	35,10	37,80	46,44	46,44	46,44
Eau q. s. p...	1 litre	HCN indécélable.....	14,90	12,20	3,56	3,56	3,56	

N° 44								
HCN.....	50 mgr	HCN trouvé {	en nature	18,90	10,80	0,54	0,54	0,54
H ^e S.....	500 mgr		à l'état sulfocyanique.	16,20	24,30	37,80	45,90	45,90
Hémogl. à 13 %	5 ^{cc}		total.....	35,10	45,10	38,30	46,44	46,44
Eau q. s. p...	1 litre	HCN indécélable.....	14,90	4,90	11,70	3,56	3,56	

Nous constatons ici encore des résultats similaires : le cyanure de mercure, comme le cyanure de potassium, se transforme en sulfocyanate avec d'autant plus de régularité et de rapidité que la concentration en hémoglobine ou en sang est plus forte.

5° Action du fer sur le cyanure de mercure.

De l'ensemble de ces faits il est permis de supposer que si l'acide cyanhydrique provenant du cyanure de mercure a pu subir la transformation sulfocyanique, c'est que tout d'abord le cyanure a été ionisé et l'acide cyanhydrique libéré. Divers auteurs ont remarqué qu'après addition de cyanure de mercure à du sang ou à diverses matières albuminoïdes il se dégagait au bout de très peu de temps

une odeur d'acide cyanhydrique. MM. Fabre et Josset¹ ayant eu l'occasion de remarquer l'odeur d'acide cyanhydrique qui se dégagait parfois des urines additionnées de cyanure de mercure ont étudié les conditions de décomposition de ce sel dans l'organisme sous l'influence de divers facteurs. Ils ont montré que si l'action des acides minéraux ou organiques est faible quoique constante, celle des matières albuminoïdes est très nette et la proportion d'acide cyanhydrique déplacé est très importante même au bout de très peu de temps. Il est possible que d'autres facteurs favorisent la décomposition du cyanure de mercure et que le fer par exemple contribue à l'ionisation de ce sel. Pour étudier cette action possible, nous avons ajouté à une solution aqueuse de cyanure de mercure correspondant à 50 milligrammes d'acide cyanhydrique par litre, 50 centigrammes de limaille de fer et nous avons constaté les résultats mentionnés dans le tableau suivant :

Expériences Nos 45 et 46.

N° 45		Temps de contact.....	1 jour	2 jours	6 jours	15 j.	1 mois
Solution à examiner							
HCN.....	50 mgr	HCN libéré (en milligramme, par litre)	8.10	24.30	28.30	28.30	28.30
Hg (Cy) ² corresp ^t .	250 mgr						
Limaïlle de fer	50 mgr						
Eau distillée neutre	1 litre						

N° 46							
Solution témoin							
HCN.....	50 mgr	HCN libéré (en milligramme, par litre)	0	0	0	0	0
Hg (Cy) ² corresp ^t .	250 mgr						
Eau distillée neutre	1 litre						

¹ R. FABRE et JOSSET. — Le sort du cyanure de mercure dans l'organisme. (*Bulletin de la Société de Chimie Biologique*, Tome v, N° 8, 1923.)

De cette expérience il est permis de déduire que le fer a une action sur la décomposition du cyanure. Il permet en effet de libérer au bout de six jours 56 % environ de l'acide cyanhydrique. On peut supposer que dans le cas de son introduction dans l'organisme l'action ionisante du fer vient s'ajouter à celle des acides, des matières albuminoïdes favorisant ainsi la rapidité de sa décomposition et la libération de l'acide cyanhydrique.

En résumé, en ce qui concerne le sort du cyanure de mercure *post mortem*, nous avons montré que sa transformation en sulfocyanate, au cours des phénomènes normaux de la putréfaction, est d'autant plus rapide que les produits sulfhydriques sont plus abondants et qu'en outre cette transformation n'est régulière et intégrale que si dans le milieu se trouvent des matières organiques permettant au soufre de se fixer sur le cyanogène.

CHAPITRE IV

Application pratique.

On sait que l'expertise toxicologique aussi bien dans le cas d'empoisonnement par le cyanure de mercure que par le cyanure de potassium, doit être effectuée le plus tôt possible après la mort en raison de la transformation rapide de l'acide cyanhydrique en formiate d'ammoniaque et en acide sulfocyanique. Nous avons vu également que si l'on met en présence de sang du cyanure de mercure ou de potassium et que l'on abandonne le tout à la putréfaction normale, on constate qu'à partir d'un certain temps de contact la quantité d'acide cyanhydrique correspondant au sulfocyanate est restée fixe tandis que celle correspondant au cyanure a diminué pour tomber à zéro (expériences n^{os} 1 et 26). Finalement la quantité d'acide cyanhydrique totale trouvée n'excède pas 50 % de celle mise en œuvre. Il n'en est plus de même si l'on ajoute un excès d'hydrogène sulfuré, tout l'acide cyanhydrique passe immédiatement à l'état d'acide sulfocyanique que l'on retrouve en quantité correspondante (expériences n^{os} 8 et 30). Dans le cas d'intoxication par les cyanures, on peut supposer que l'addition dès l'autopsie d'hydrogène sulfuré aux différents organes prélevés favoriserait la transformation immédiate et intégrale de tout l'acide prussique en acide sulfocyanique. De ce fait la transformation dans le sens acide formique et ammoniaque serait aussitôt interrompue et la quantité totale d'acide cyanhydrique trouvé serait plus grande que dans le cas de l'abandon des tissus à la putréfaction normale.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons intoxiqué un chien; dès l'autopsie nous avons fait deux parts distinctes de ses différents organes :

Une première partie est abandonnée à la putréfaction normale ;

Une deuxième partie est additionnée d'une solution d'hydrogène sulfuré, après avoir eu soin de bien diviser les tissus aux ciseaux.

Nous avons dosé l'acide cyanhydrique et l'acide sulfo-cyanique d'après les méthodes indiquées, et les résultats obtenus sont mentionnés dans les tableaux suivants :

Expériences Nos 47, 48 et 49.

Le chien intoxiqué pèse 12 kilos; nous lui avons fait absorber par voie buccale 25 centimètres cubes environ d'une solution à 1 % de cyanure de potassium. L'animal est mort 10 minutes environ après l'ingestion du toxique, il a été autopsié aussitôt et ses organes ont été répartis par portions de 40 grammes dans des flacons stérilisés, bouchés et abandonnés à la température du laboratoire, 15°.

N° 47 S A N G		Temps de contact.	1 jour	2 jours	6 jours	15 j.	1 mois
1 ^{re} partie abandonnée à la putréfaction normale	HCN trouvé	en nature	16,20	16,20	13,50	2,70	2,70
		à l'état sulfo-cyanique .	0,54	0,54	4,05	16,20	16,20
		total	16,74	16,74	17,55	18,90	18,90
2 ^{me} partie additionnée d'hydrogène sulfuré	HCN trouvé	en nature	2,70	0,54	0,54	0,54	0,54
		à l'état sulfo-cyanique .	16,20	19,44	19,44	19,44	19,44
		total	18,90	19,94	19,94	19,94	19,94

N° 48 CERVEAU		Temps de contact	1 jour	2 jours	6 jours	15 j.	1 mois
1 ^{re} partie abandonnée à la putréfaction normale	HCN trouvé	en nature	2,70	2,70	0,54	0,54	0,54
		à l'état sulfocyanique .	0	5,40	5,40	5,40	5,40
		total	2,70	8,10	5,94	5,94	5,94
2 ^{me} partie additionnée d'hydrogène sulfuré	HCN trouvé	en nature	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
		à l'état sulfocyanique .	13,50	16,20	16,20	16,20	16,20
		total	14,04	16,74	16,74	16,74	16,74
N° 49 POUMON							
1 ^{re} partie abandonnée à la putréfaction normale	HCN trouvé	en nature	21,60	21,60	16,20	10,80	5,40
		à l'état sulfocyanique .	0	10,80	10,80	10,80	10,80
		total	21,60	32,40	27,00	21,60	16,20
2 ^{me} partie additionnée d'hydrogène sulfuré	HCN trouvé	en nature	2,70	0,54	0,54	0,54	0,54
		à l'état sulfocyanique .	37,80	40,50	40,50	40,50	40,50
		total	40,50	41,04	41,04	41,04	41,04

Les chiffres indiquent les quantités en milligrammes par kilos d'organes.

Ces résultats expérimentaux semblent vérifier notre hypothèse.

1° Nous retrouvons en effet dès le second jour, pour la partie d'organes additionnés d'hydrogène sulfuré, une quantité totale d'acide cyanhydrique plus élevée que celle trouvée dans la portion abandonnée à la putréfaction normale.

2° En présence d'hydrogène sulfuré, après un temps de contact qui ne dépasse pas deux jours, la quantité totale trouvée reste fixe tandis que celle des organes abandonnés à la putréfaction normale va toujours décroissante.

En résumé l'addition aux organes d'hydrogène sulfuré nous a permis tout d'abord d'empêcher la destruction progressive de l'acide cyanhydrique; en outre, en le transformant en acide sulfocyanique, il nous a été possible dès le second jour de faire apparaître la quantité maximum contenue dans les organes; de plus, cette quantité reste fixe car, comme l'a montré M. Chelle, l'acide sulfocyanique résiste parfaitement à la putréfaction.

Il semble donc que dans le cas d'une recherche toxicologique, surtout si l'autopsie est pratiquée peu de temps après la mort, il y aurait intérêt dès l'autopsie à mettre les différents organes en présence d'une solution d'hydrogène sulfuré, qui, en fixant immédiatement le toxique en un composé stable, permet de le retrouver plusieurs jours après, sans perte appréciable, même si les tissus sont en complète décomposition.

CHAPITRE V

Contribution à l'étude des sulfocyanates normaux de l'organisme.

Au cours de la vérification et du contrôle de nos expériences, nous avons eu l'occasion d'examiner quelques échantillons de sang. Le sang, prélevé à l'abattoir dès la saignée, était recueilli dans des bocaux stérilisés, puis agité pour empêcher la coagulation. Avant d'établir une expérience pour nos recherches, et dans le but d'avoir un point de départ certain, nous avons toujours examiné tous les échantillons afin de savoir s'ils ne contenaient ni cyanure, ni sulfocyanate. Pour rechercher et doser ces sels, nous avons employé toujours les mêmes méthodes, c'est-à-dire celles qui sont décrites au début de ce travail. Si les recherches des cyanures ont toujours été négatives, il n'en est pas de même de celles concernant les sulfocyanates. Les résultats obtenus, variables en tant que quantité de produit trouvé, n'en sont pas moins intéressants, car ils prouvent que l'acide sulfocyanique existe bien à l'état normal dans le sang du bœuf et du mouton, mais d'autre part, vu leur faible quantité, il sera toujours possible dans un cas d'empoisonnement cyanhydrique de différencier dans le sang l'acide sulfocyanique provenant de la transformation de l'acide cyanhydrique, de l'acide sulfocyanique normal.

Il est évident que nous avons déduit, de tous nos résultats expérimentaux mentionnés au cours de ce travail, la quantité d'acide sulfocyanique normal correspondant à l'échantillon de sang examiné.

Les recherches effectuées sur le sang de bœuf et de mouton recueilli dans les conditions précitées nous ont donné :

ÉCHANTILLONS de sang	ACIDE SULFOCYANIQUE exprimé en milligrammes et par litre	ÉCHANTILLONS de sang	ACIDE SULFOCYANIQUE exprimé en milligrammes et par litre
Bœuf N° 1	0,54	Bœuf N° 9	1,35
— 2	0,54	— 10	2,70
— 3	2,70	— 11	0,54
— 4	0,54	— 12	0,54
— 5	1,35	— 13	1,35
— 6	1,35	Mouton N° 1	2,70
— 7	0,54	— 2	1,35
— 8	2,70	— 3	1,35

Ces chiffres indiquent les résultats de dosages obtenus sur le sang défibriné. Ils viennent confirmer les résultats des divers auteurs qui se sont occupés de la recherche des sulfocyanates normaux dans l'organisme et dans le sang en particulier, comme Bruylants et Chelle.

CHAPITRE VI

Résumé et Conclusions générales.

- 1° Nous avons montré expérimentalement qu'en présence de sang la transformation intégrale et immédiate de l'acide cyanhydrique originaire des cyanures alcalins, pour une dose de 50 milligrammes par litre, était fonction de la concentration en hydrogène sulfuré.
- 2° Nous avons montré expérimentalement qu'en présence d'eau l'hydrogène sulfuré restait sans action sur l'acide cyanhydrique et que la formation d'acide sulfocyanique ne s'effectuait pas.
- 3° Nous avons montré expérimentalement que le sang n'était pas l'unique milieu favorable à la transformation sulfocyanique, et que des matières organiques comme l'hémoglobine ou minérales comme le fer permettaient la fixation du soufre sur l'acide cyanhydrique.
- 4° En ce qui concerne le cyanure de mercure, nous avons montré qu'il se transformait en sulfocyanate sous l'action des mêmes agents qui permettent la transformation des cyanures alcalins.
- 5° Nous avons montré expérimentalement que des produits minéraux comme le fer libéraient, comme les acides et les matières albuminoïdes, l'acide cyanhydrique du cyanure de mercure.

- 6° Nous avons indiqué et vérifié expérimentalement un procédé permettant dans le cas de recherche toxicologique de fixer immédiatement l'acide cyanhydrique à l'état sulfocyanique, évitant ainsi la disparition du toxique.
- 7° Nous avons indiqué nos recherches relatives aux sulfo-cyanates normaux dans le sang du bœuf et du mouton.

VU, BON A IMPRIMER :

Le Président,

L. CHELLE.

Vu :

Le Doyen,

C. SIGALAS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Bordeaux, le 24 Juillet 1924.

Le Recteur de l'Académie,

F. DUMAS.

BIBLIOGRAPHIE

- MARENCO. — *Annales de Chimie et de Pharmacie*, VI, p. 172, 1887.
- CHELLE (D^r L.). — Contribution à la toxicologie de l'acide cyanhydrique. (Bordeaux. Imp. Gounouilhou, 1919.)
- FABRE (R.) et JOSSET (J.). — Le sort du cyanure de mercure dans l'organisme. (*Bulletin de la Société de chimie biologique*, tome v, 1923, p. 753.)
- CUVIER. — L'étude toxicologique de l'acide sulfocyanique et de quelques sulfocyanates métalliques. (Thèse pour le doctorat en pharmacie, Bordeaux 1901.)
- BRUYLANTS. — L'acide sulfocyanique dans l'organisme de l'homme, origine. (*Bull. Acad. Roy. Belge*, 1888.)
- DUBIEF. — Contribution à l'étude du sulfocyanate de potassium dans l'organisme. (Thèse de Lyon, 1899.)
- BARTHE (D^r L.). — Toxicologie chimique.
- FROUIN. — Sur l'acide sulfocyanique du suc gastrique. (C. R. Société de Biologie, 1899.)

